



TITLE:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

AUTHOR(S):

村田, 靖次郎

CITATION:

村田, 靖次郎. 特異な構造をもつ有機分子の電子的性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 7-8

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197654>

RIGHT:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

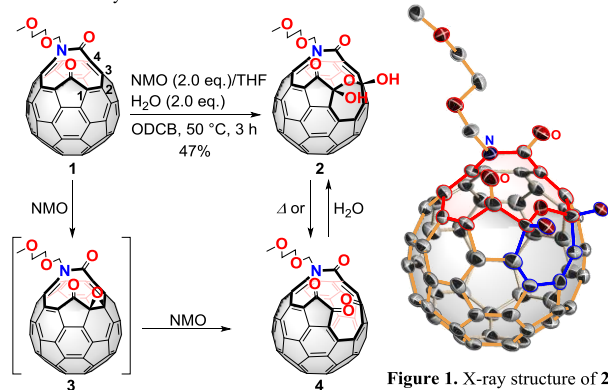
化学研究所 構造有機化学 村田靖次郎

背景と目的

フラーレン C_{60} は、 π 共役系が 3 次元に広がった中空の球状炭素クラスターである。 C_{60} の特異な内部空間に金属原子や小分子を導入することで C_{60} の電子状態を変化させる手法が注目されており、当研究室では原子や小分子を内包した C_{60} の有機化学的な合成法の開発に取り組んできた¹。しかしながら、 C_{60} の炭素原子の 1 つを窒素原子で置き換えたアザフラーレンダイマー² の内部に小分子を導入した例は報告されておらず、その性質に興味をもたれる。加えて、2 つの $C_{59}N$ 骨格を連結する $C(sp^3)-C(sp^3)$ 結合は、7-12 kcal/mol の結合エネルギーをもつと見積もられており³、熱的な解離を利用して容易にラジカル種やカチオン種へと誘導することができると予想される。もし、 $C_{59}N$ 骨格内部に小分子を導入することができれば、内包小分子と $C_{59}N^{\cdot}$ や $C_{59}N^{+}$ との相互作用を観測できるのではないかと期待した。本研究では、水素分子を内包した $(H_2@C_{59}N)_2$ の合成に取り組んだ。

結果と考察

$(C_{59}N)_2$ の前駆体である開口体 **1** は、ヘリウム原子でさえ通過することが困難であると見積もられている⁴。そこで開口部を拡大するために、開口体 **1** に対して微量の水存在下、*N*-メチルモルホリン *N*-オキシド (NMO) と反応させたところ^{1b}、収率 47% で開口体 **2** が得られた (Scheme 1)。開口体 **2** の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかとなり、位置選択的に開口部が拡大していることがわかった (Figure 1)。開口体 **1** の理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) の結果、開口部上のブタジエンユニット $C1=C2-C3=C4$ に比較的 LUMO が局在化していることが示唆された。窒素上の置換基をメチル基に置換した **1'** とトリメチルアミン *N*-オキシド (TMAO) を用いて、反応中間体と考えられるエポキシ体 **3'** の生成過程を理論計算 (M06-2X/6-31G(d) with the SMD model in THF) により検証したところ、**C1** に対して TMAO が求核的に付加した後、**C1=C2** 部位にエポキシを形成しながらアミンが脱離する過程が最も有利であることが示唆された (Table 1)。中間体 **3** はさらにもう 1 分子の NMO と反応することにより、

Scheme 1. Synthesis of **2**Figure 1. X-ray structure of **2**Table 1. Changes in Gibbs Energies for the Epoxidation of **1'** with TMAO

addition position of TMAO	position of epoxidation	ΔG^\ddagger (kcal/mol) ^a			
		A	B	C	D
C1	C1=C2	10.3	4.2	16.2	-33.6
C2	C1=C2	10.3	6.4	22.9	-33.6
C3	C3=C4	11.1	4.2	25.9	-25.4
C4	C3=C4	11.0	6.2	19.1	-25.4

^aThe changes in Gibbs energies at 25 °C.

エポキシが開裂しテトラケトン体 **4** を形成した後、開口部上へ水分子が付加することで開口体 **2** が生成したと考えられる。15 員環の開口部をもつ **4** は有用なホスト分子になると期待されるため、加熱による開口部上の水分子の脱離反応を検討したところ、テトラケトン体 **4** が生成することがわかった (Scheme 1)。また、開口体 **4** はシリカゲルカラムを通すことで、開口部に容易に水分子が付加し元の開口体 **2** へ戻ることも明らかとなった。

開口体 **2** から **4** への熱変換が示されたため、**2** の粉末を高圧条件下で加熱することで水素分子の骨格内部への導入を試みた (Scheme 2)。その結果、150 °C において水素分子が内包されることがわかり、内包率 30% の $H_2@2$ を単離収率 54% で得ることができた。さらに高温では内包率の向上が確認されたが、基質 **2** の分解を伴っており 200 °C では全てが不溶物へと変化した。なお、明確な圧力効果は確認されなかった。

次に、開口部の閉環反応を検討した。当研究室では、開口部上の 2 つのカルボニル基のカップリング反応として、ホスファイト $P(iOPr)_3$ を用いた手法を報告している^{1b}。この条件を $H_2@2$ に適用し

たところ、目的の $H_2@1$ が低収率で得られた。副生成物として、 $H_2@2$ の水酸基がホスファイト由来のアルコキシ基で置換された化合物が確認されており、これにより収率が低くなったと考えられる。そこで、トリフェニルホスフィン PPh_3 を用いて同様の反応を検討したところ、収率 68% で $H_2@1$ を得ることができた (Scheme 3)⁵。得られた $H_2@1$ の内包率は 1H NMR 測定から 30% と見積もられ、水素分子を放出することなく骨格内部に保持していることがわかった。最後に、*p*-トルエンスルホン酸との反応²により、二量体として水素分子内包アザフラーレン $H_2@C_{59}N$ を合成した (Scheme 3)。得られた二量体は、30%の内包率に対応した 3 種類の混合物 ($(H_2@C_{59}N)_2 : H_2@(C_{59}N)_2 : (C_{59}N)_2 = 1 : 4 : 4$) であるにも関わらず、内包された水素分子の 1H NMR シグナルは 1 本のシャープなシングレットとして観測された。これは、 $(H_2@C_{59}N)_2$ の 2 つの水素分子間に磁気的な相互作用が働いていないことを示している。また、内包された水素分子のシグナル ($\delta = -3.43$ ppm) は $C_{59}N$ 骨格の遮蔽効果により、フリーの水素分子 ($\delta = 4.54$ ppm) と比較して高磁場側に 7.97 ppm シフトすることがわかった。

Scheme 2. Synthesis of $H_2@2$

temp. (°C)	press. (atm)	time (h)	encapsulation ratio (%) ^a	recovery (%) ^a
130	150	24	0	100
150	165	24	30	71
150	750	24	30	74
160	765	16	48	42
200	180	8	—	decomp.

^aValues were estimated by 1H NMR of a crude product and correspond to a sum of resulting $H_2@2$ and $H_2@4$.

Scheme 3. Synthesis of $H_2@C_{59}N$

compound	$\delta(H_2)$
$H_2@2$	-5.93 ppm ^a
$H_2@1$	-4.63 ppm ^a
$(H_2@C_{59}N)_2$	-3.43 ppm ^b
free H_2	+4.54 ppm ^b

^a $CDCl_3$, ^b $ODCB-d_4$.

- [1] (a) Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. In *Organic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Device Applications*; Torres, T., Bottari, G., Eds.; John Wiley & Sons, West Sussex, U.K., 2013; pp 225–239. (b) Kurotobi, K.; Murata, Y. *Science* **2011**, 333, 613. (c) Morinaka, Y.; Sato, S.; Wakamiya, A.; Nikawa, H.; Mizorogi, N.; Tanabe, F.; Murata, M.; Komatsu, K.; Furukawa, K.; Kato, T.; Nagase, S.; Akasaka, T.; Murata, Y. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1554.
- [2] Hummelen, J. C.; Knight, B.; Pavlovich, J.; González, R.; Wudl, F. *Science* **1995**, 269, 1554.
- [3] (a) Andreoni, W.; Curioni, A.; Holczer, K.; Prassides, K.; Keshavarz-K., M.; Hummelen, J.-C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11335. (b) Simon, F.; Arçon, D.; Tagmatarchis, N.; Garaj, S.; Forro, L.; Prassides, K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6969. (c) Arçon, D.; Pregelj, M.; Cevc, C.; Rotas, G.; Pagona, G.; Tagmatarchis, N.; Ewels, C. *Chem. Commun.* **2007**, 3386.
- [4] Hummelen, J. C.; Prato, M.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7003.
- [5] Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2970.